

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE
RESÍDUOS DE ERVA-MATE E SEU USO COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE POLUENTE
ORGÂNICO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Bruno Chaves Linhares

Santa Maria, RS, Brasil.

2013

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE
ERVA-MATE E SEU USO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE
POLUENTE ORGÂNICO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Bruno Chaves Linhares

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos.**

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Santa Maria, RS, Brasil.

2013

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Linhares, Bruno Chaves

Preparação de carvão ativado a partir de resíduos de erva-mate e seu uso como adsorvente na remoção de poluente orgânico em solução aquosa / Bruno Chaves
Linhares.-2013.

38 p. ; 30cm

Orientador: Edson Luiz Foletto

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, RS, 2013

1. Carvão ativado 2. Erva-mate 3. Adsorção 4. Corante
I. Foletto, Edson Luiz II. Título.

© 2013

Todos os direitos autorais reservados a Bruno Chaves Linhares. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: bclinhares@gmail.com

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado


**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE
RESÍDUOS DE ERVA-MATE E SEU USO COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE POLUENTE ORGÂNICO
EM SOLUÇÃO AQUOSA**

elaborada por

Bruno Chaves Linhares

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)

(Presidente)



Prof. Marcio Antonio Mazutti, Dr. (UFSM)



Prof. Sergio Roberto Mortari, Dr (UNIFRA)

Santa Maria, 13 de agosto de 2013.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE ERVA-MATE E SEU USO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE POLUENTE ORGÂNICO EM SOLUÇÃO AQUOSA

AUTOR: BRUNO CHAVES LINHARES

ORIENTADOR: EDSON LUIZ FOLETTO

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 13 de agosto de 2013.

Neste trabalho, carvão ativado preparado a partir de erva-mate (*Ilex Paraguariensis*) foi usado como adsorvente para a remoção de um corante de curtimento em solução aquosa. O carvão ativado foi preparado pelo processo de pirólise, sob atmosfera de nitrogênio a 700 °C por 2 horas. O produto foi caracterizado por isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura. O produto apresentou uma textura mesoporosa, com grande área superficial específica, de 537,4 m² g⁻¹. Parâmetros tais como a concentração do corante inicial, tempo de contato e pH foram investigados no processo de adsorção. Foi observado que todos os parâmetros influenciaram na capacidade de adsorção. Ambas isotermas de adsorção Freundlich e Langmuir descreveram satisfatoriamente os dados de adsorção. A capacidade de adsorção máxima verificada foi de 244,5 mg g⁻¹. A cinética de adsorção do corante de curtime em carvão ativado preparado a partir de erva-mate seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. O processo de adsorção foi controlado tanto pela transferência de massa externa quanto pela difusão intrapartícula, sendo que a difusão externa foi predominante. Este trabalho destaca o potencial de aplicação de carvão ativado produzido a partir de erva-mate no campo de adsorção.

Palavras-chave: Carvão ativado. Erva-mate. Adsorção. Corante.

ABSTRACT

Activated carbon prepared from yerba mate (*Ilex Paraguariensis*) has been used as adsorbent for the removal of tannery dye from aqueous solution. The activated carbon was prepared by pyrolysis process, under nitrogen atmosphere, at 700 °C for two hours. The product was characterized by N₂ adsorption-desorption isotherms and scanning electronic microscopy, and it showed a mesoporous texture, with high surface area, 537.4 m² g⁻¹. Parameters such as initial dye concentration, contact time and pH were investigated in adsorption process. It has been observed that all parameters influenced the adsorption capacity. Both Freundlich and Langmuir models satisfactorily fitted the adsorption isotherm data. The maximum adsorption capacity verified was 244.5 mg g⁻¹. The adsorption kinetics of the tannery dye on activated carbon prepared from yerba mate followed pseudo-second-order model. The adsorption process was found to be controlled by both external mass-transfer and intraparticle diffusion, but the external diffusion was the dominating process. This work highlights the potential application of activated carbon produced from yerba mate in the field of adsorption.

Keywords: Activated carbon. Yerba mate. Adsorption. Dye.

SUMÁRIO

PARTE I	07
1.1 Introdução	07
1.2 Objetivos	08
1.2.1 Objetivo geral.....	08
1.2.2 Objetivos específicos.....	08
1.3 Revisão bibliográfica	08
1.3.1 Carvão ativado.....	08
1.3.2 Adsorção.....	09
1.3.3 Isotermas de adsorção.....	10
1.3.4 Modelos cinéticos e mecanismo de adsorção.....	12
REFERÊNCIAS	17
PARTE II	19
ARTIGO	20
ACTIVATED CARBON PREPARED FROM YERBA MATE USED AS A NOVEL ADSORBENT FOR REMOVAL OF TANNERY DYE FROM AQUEOUS SOLUTION	20
Abstract	20
1 Introduction	21
2 Materials and methods	21
2.1 Adsorbate and preparation of adsorbent.....	21
2.2 Adsorption studies.....	22
2.3 Equilibrium and kinetic models.....	23
3 Results and discussion	24
3.1 Characterization of the adsorbent.....	24
3.2 Effect of pH, initial dye concentration and contact time on adsorption.....	26
3.3 Considerations about the adsorption isotherm.....	28
3.4 Adsorption kinetics and mechanism.....	30
4 Conclusions	33
References	33
PARTE III	37
3.1 Conclusão	37
3.2 Sugestões para trabalhos futuros	38

PARTE I

1.1 Introdução

O tratamento de efluentes industriais é um assunto de grande interesse devido à magnitude dos impactos causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos. Assim, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas em buscar soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados nos seus processos de produção. Atividades industriais como as de curtimento de couro, que consomem muita água no seu processo industrial, geralmente geram um elevado volume de efluentes. A maior dificuldade no tratamento desses efluentes é devido à presença de elevadas quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade como, por exemplo, os corantes, usados para o tingimento do couro.

Quando descarregados no meio ambiente, estes corantes podem afetar a vida aquática devido à redução da penetração da luz. Esses corantes provenientes das indústrias de curtumes são importantes fontes de contaminação do meio ambiente por causa de sua alta toxicidade e poluição estética. A remoção de corantes de efluentes de curtumes é atualmente de grande interesse. Os métodos de remoção de corante de águas residuárias industriais incluem o tratamento biológico, a adsorção, a flutuação, a coagulação, a oxidação química e a fotocatalise. Dentre os vários métodos químicos e físicos, a adsorção em carvão ativado foi encontrado ser superior em relação a outras técnicas de tratamento de águas residuárias, em termos da sua capacidade para adsorver eficazmente uma ampla gama de poluentes e a sua simplicidade de concepção. O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado devido à sua maior área superficial, estrutura porosa e grau de adsorvidade. Portanto, nos últimos anos, vários tipos de carvão ativado foram elaborados a partir de materiais precursores de baixo custo que são, principalmente, resíduos vegetais, como por exemplo, cascas de sementes de gergelim, bagaço de cana-de-açúcar, casca de laranja, casca de arroz, dentre muitos outros resíduos agro-industriais.

Nesse contexto, procurou-se nesse trabalho preparar carvão ativado a partir de galhos de erva-mate, um resíduo vegetal abundante no Estado do Rio Grande do Sul, e usá-lo como um novo adsorvente para a remoção de corante orgânico em solução aquosa.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Preparar carvão ativado a partir da erva mate e utilizá-lo como material adsorvente para a remoção do corante DB 38 de curtume em solução aquosa.

1.2.2 Objetivos específicos

- Produzir o carvão ativado através de tratamento químico e térmico.
- Caracterizar o material através das análises de adsorção/dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura.
- Avaliar a influência dos parâmetros pH, concentração inicial de corante e tempo de contato sobre o processo de adsorção.
- Estudar o equilíbrio de adsorção através das isotermas de Langmuir e Freundlich e elucidar os mecanismos de adsorção.

1.3 Revisão bibliográfica

1.3.1 Carvão ativado

É uma substância oriunda de material carbônico, com uma estrutura porosa e desenvolvida, o que lhe confere grande área específica. Carvão ativado é constituído de 87 a 97% de carbono, podendo ainda conter elementos como o hidrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo e nitrogênio, além de ter habilidade de adsorver diversas substâncias, de origem

orgânica e inorgânica, tanto gasosas como líquidas, caracterizando assim um material adsorvente (JANKOWSKA *et al.*, 1991).

Carvão ativado é obtido por um processo que possui duas etapas. A primeira etapa consiste no tratamento térmico de um material de origem orgânica até a temperatura de 800 °C, por pirólise e a segunda se dá com a oxidação dos resíduos, constituídos principalmente por hidrocarbonetos, por vapor e/ou ar, produzindo um material altamente poroso, com uma superfície ativada (TCHOBANOGLOUS e SCHROEDER, 1985).

Carvão ativado em pó foi utilizado, pela primeira vez em 1920, para controlar sabor e odor em águas superficiais contaminadas por clorofenol. Também pode ser utilizado para remoção de substâncias orgânicas sintéticas, compostos inorgânicos e metais pesados (MONTGOMERY, 1995).

1.3.2 Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo adsortivo, as espécies das fases fluidas aderem e são retidas nas superfícies em dois principais níveis de interação. Um primeiro tipo, de natureza física, é dito adsorção física, são interações fracas. Interações mais fortes, a nível energético de reações químicas são identificadas como adsorção química. Etapas de liberação dos componentes adsorvidos incorrem sobre o fenômeno de dessorção.

Decorrentes das possibilidades de interações em diferentes níveis, devido às naturezas dos componentes das fases fluidas e dos materiais sólidos adsorventes, os processos elementares de adsorção e dessorção podem ser utilizados para a operacionalização de processos de separação, em catálise, em técnicas analíticas e em tratamentos de remoção de impurezas e subprodutos.

Caracterizado o potencial de materiais para aplicação como adsorvente, busca-se viabilizar suas aplicações como agentes determinantes nos processos adsortivos. Para tais fins

orientam-se seus usos em termos cinéticos e de equilíbrio, e capacidades adsorptivas significantes para determinadas interações adsorvente-adsorbato.

1.3.3 Isotermas de adsorção

Para a compreensão do processo de adsorção, equilíbrio é o fator mais importante, pois proporciona testar os dados físico-químicos na aplicabilidade do processo de adsorção (ISMADJI *et al.*, 2002). As isotermas mais estudadas são as de Langmuir e Freundlich, conforme descrição abaixo.

- Isoterma de Langmuir

Em 1916, Irving Langmuir, um químico americano, desenvolveu uma isoterma de equilíbrio relacionando a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. Baseada na adsorção máxima correspondente a saturação da monocamada com moléculas de soluto sobre a superfície, onde a energia de adsorção é constante e não ocorre migração do adsorbato no plano da superfície do adsorvente (KUMAR & SIVANESAN, 2006).

A isoterma de Langmuir é descrita pela equação (FIGUEIREDO *et al.*, 2000; MALIK, 2004):

$$q_e = \frac{q_0 \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (1)$$

Linearizando a equação tem-se:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2)$$

Onde: q_0 é a capacidade máxima de adsorção correspondente ao recobrimento de uma monocamada na superfície (mg/g), q_e é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg/L) e K_L é a constante relacionada à energia de adsorção (L/mg).

Então, plotando os valores de $1/q_e$ versus $1/C_e$, através do coeficiente angular da reta determina-se os valores de q_0 e K_L .

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do fator adimensional chamado fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, R_L , dada por (SANKAR *et al.*, 1999):

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L \times C_0)} \quad (3)$$

O parâmetro R_L indica a forma de isoterma do seguinte modo:

R_L	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Não favorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Além disso, o valor de R_L na faixa de 0 a 1 para todas as concentrações iniciais confirma a boa aceitação do corante no processo (BHATTACHARYYA & SHARMA, 2004).

- Isoterma de Freundlich

Em 1906, Herbert Max Finley Freundlich, um físico-químico alemão, apresentou uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. É frequentemente usada para descrição de dados experimentais. A isoterma de Freundlich é descrita pela seguinte equação (MALIK, 2004; VADIVELAN & KUMAR, 2005):

$$qe = K_F \times Ce^{(1/n)} \quad (4)$$

Linearizando a equação, tem-se:

$$\log qe = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log Ce \quad (5)$$

Onde: qe é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg/g), Ce é a concentração da solução no equilíbrio (mg/L), K_F é capacidade de adsorção (mg/g) e $1/n$ é a intensidade de adsorção (L/g).

1.3.4 Modelos cinéticos e mecanismo de adsorção

A partir de uma perspectiva para interpretar os dados experimentais, a previsão da taxa de limitação é fator importante a ser considerado no processo de adsorção (SARKAR *et al.*, 2003). Embora estudos de cinética e equilíbrio ajudem a identificar o processo de adsorção, é necessário prever os mecanismos de adsorção.

Geralmente, usa-se modelos cinéticos diferenciais como pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para prever o mecanismo que envolve o processo de adsorção, embora diversos modelos cinéticos possam ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente.

Para um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é normalmente caracterizada por uma transferência de massa externa (difusão na camada limite) ou difusão intrapartícula, ou ambos. A dinâmica de adsorção pode ser descrita por três etapas consecutivas, que são as seguintes (CHOONG *et al.*, 2006): transporte de soluto da solução através do filme líquido para a superfície exterior do adsorvente, difusão do soluto no poro do adsorvente e adsorção de soluto sobre a superfície interior dos poros do adsorvente.

A seguir, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e modelo de Boyd são descritos. A taxa global de adsorção irá ser controlada pela etapa mais lenta. No entanto, o controle poderá ser distribuído entre mecanismo de transporte intrapartícula e transporte externo.

- Pseudo-primeira ordem

Atualmente, o modelo de pseudo-primeira ordem tem sido amplamente utilizado para sistemas de adsorção devido a sua boa representação dos dados experimentais para a maior parte dos sistemas adsorvente/adsorbato (VADIVELAN & KUMAR, 2005).

$$\frac{dq}{dt} = K_1(qe - q) \quad (6)$$

Onde, K_1 é a constante de equilíbrio que representa a taxa de adsorção (min^{-1}), q é a quantidade de corante adsorvida (mg/g) em um tempo t , e qe é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio.

Linearizando a equação, temos:

$$\text{Log}(qe - q) = \text{Log}(qe) - \frac{K_1 \times t}{2.303} \quad (7)$$

Plotando os valores de $\log (qe-q)$ versus tempo, determinamos os valores de K_1 para todas as concentrações iniciais através do declive das retas.

- Pseudo-segunda ordem

Os dados cinéticos para o processo de adsorção podem ser representados pela equação que descreve o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A equação que descreve o modelo segue (VADIVELAN & KUMAR, 2005; GÓMEZ *et al.*, 2007):

$$\frac{dq}{dt} = K_2(qe - q)^2 \quad (8)$$

Onde: K_2 representa a constante da velocidade de adsorção (mg/g.min), q é a quantidade de corante adsorvida (mg/g) em um tempo t , e qe é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g).

Integrando e aplicando as condições de contorno $t = 0$ e $qt = 0$, $t = t$ e $qe = qt$, a Eq. (5) resulta:

$$qt = \frac{t}{\frac{1}{K_2 \times qe^2} + \frac{1}{qe}} \quad (9)$$

Linearizando a Eq. (9) temos que:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_2 \times qe^2} + \frac{1}{qe} \times t \quad (10)$$

Plotando os valores de t/q (min.g/mg) versus tempo (min), determinamos os valores de K_2 (FERNADEZ *et al.*, 1995).

- Modelo difusão intrapartícula

Adsorção em sistemas onde há a possibilidade de difusão intrapartícula ser a etapa limitante, o modelo descrito por Weber e Morris (GÜRSES *et al.*, 2006; SCHNEIDER, 2008) é utilizado. A constante para a difusão intrapartícula (K_i) é determinada através da equação dada por Weber e Morris. (KARACA *et al.*, 2004):

$$qt = (K_i \times t^{0.5}) \quad (11)$$

Onde: qt é quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente em um tempo t (mg/g), t é o tempo (min) e K_i é a constante de difusão intrapartícula (mg/g min^{1/2})

A dependência matemática é obtida considerando um processo de difusão em geometria cilíndrica ou esférica, e difusão convectiva na solução do adsorbato. É assumido que a resistência à transferência de massa é significativa apenas no início do processo (UMA *et al.*, 2009).

A constante K_i pode ser determinada plotando qt versus $t^{0.5}$. Se a equação de Weber-Morris satisfaz uma relação linear com os dados experimentais, então o processo de adsorção é controlado somente pela etapa de difusão intrapartícula. Se representar multilinearidade, então duas ou mais etapas controlam o processo (UMA *et al.*, 2009). Estes gráficos geralmente têm dupla natureza, ou seja, porções curvas iniciais e porções lineares finais.

É explicado pelo fato de que as primeiras porções curvas são efeitos de difusão na camada limite enquanto que a segunda parte linear é devido aos efeitos da difusão intrapartícula ou no poro. Uma extrapolação das porções lineares interceptando o eixo y é proporcional à espessura da camada limite (MARVOSKA *et al.*, 2001). Se a intersecção for um valor alto, maior será o efeito da camada limite (UMA *et al.*, 2009; SANKAR *et al.*, 1999).

- Modelo Cinético de Boyd

Os dados cinéticos experimentais podem ser analisados utilizando a expressão cinética de Boyd. Essa expressão cinética prediz a atual etapa limitante envolvida no processo de adsorção para diferentes sistemas adsorbato/adsorvente. A expressão cinética de Boyd é dada por (VADIVELAN & KUMAR, 2005):

$$F = 1 - (6\pi^2) \exp(-Bt) \quad (12)$$

$$F = q / q_0 \quad (13)$$

Onde: q_0 é a quantidade de corante adsorvido em um tempo infinito (mg/g) e q representa a quantidade de corante adsorvida em um tempo t , F representa a fração de soluto adsorvida em um tempo t , e Bt é uma função matemática de F .

Substituindo a equação (12) na (13), e simplificando:

$$1 - F = (6\pi^2) \exp(-Bt) \quad (14)$$

Ou

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (15)$$

Os valores de Bt para diferentes tempos de contato podem ser calculados usando a equação (15). Os valores de Bt calculados podem ser obtidos plotando versos tempo. O gráfico Bt versos tempo é utilizado para identificar se quem limita a adsorção é difusão no filme ou a difusão no poro. Se os dados apresentarem linearidade e passarem através da origem o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula. Se os dados têm

comportamento linear e o ajuste dos pontos não passar pela origem confirma que o transporte externo governa o processo de adsorção (SARKAR *et al.*, 2003).

Segundo Sarkar *et al.* (2003), o transporte através do filme usualmente é a etapa limitante para sistemas que possuem uma mistura “pobre”, baixas concentrações, partículas de adsorvente pequenas e alta afinidade entre soluto e adsorvente. No entanto, se o transporte através do poro é a etapa limitante para sistemas que possuem uma mistura “rica”, alta concentração de soluto, partículas de adsorvente grandes e pouca afinidade entre soluto e adsorvente.

REFERÊNCIAS

- BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 97-109, 2004.
- CHOONG, S. Y. T.; WONG, T. N.; CHUAH, T. G.; IDRIS, A. Filme-pore-concentration-dependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p 436-440, 2006.
- FERNADEZ, N. A.; CHACIN, E.; GUTIERREZ, E.; ALASTRE, N.; LLAMOZA, B.; FOSTER, C. F. Adsorption of lauryl benzyl sulphonate on algae. **Bioresource Technology**, v. 54, pp 111-115, 1995.
- FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling simulation and experimental. **Separation and Purification Technology**, v.20, pp.129-141, 2000.
- GÓMEZ, V.; LARRECHI, M. S.; CALLAO M. P. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. **Chemosphere**, v. 69, p. 1151- 1158, 2007.
- GÜRSES, A.; DOĞAR, C.; YALÇIN, M.; ACIKYILDIZ, M.; BAYRAK ,R.; KARACA, S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. **Journal Hazardous Materials**, V. B131, p. 217-228, 2006.
- ISMADJI, S.; BHATIA, S. K. Use of liquid phase adsorption for characterizing pore network connectivity in activated carbon. **Applied Surface Science**, v. 196, p. 281–295, 2002.
- JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A; CHOMA, J. **Active Carbon**, 1 ed., Warsaw: Simon & Schuster International Group, p. 279, 1991.

KARACA, S.; GÜRSES, A.; EJDER, M.; AÇIKYILDIZ, M. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 257–263, 2004.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B134, p.237–244, 2006.

MALIK, P. K. Dye removal wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 81-88, 2004.

MARKOVSKA, L.; MESHKO, V.; NOVESKI, V.; MARINOVSKI, M. Solid Diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fixed bed columns. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 66, p. 463-475, 2001.

MONTGOMERY, JAMES M. **Water Treatment principles and design**, 1. ed., New York: Jhon Wiley & Sons, p. 696, 1995.

SANKAR, M.; SEKARAN G.; SADULLA S.; RAMASAMI T. Removal of diazo and triphenylmetahne dyes from aqueous solutions through and adsorption process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 14, p. 337-344, 1999.

SARKAR, M.; ACHARYA, P. K.; BATTACHARYA, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 266, p. 28-32, 2003.

SCHNEIDER, E.L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

TCHOBANOGLIOUS, G; SCHOEDER, E. D. **Water Quality**, Addison-Wesley Publishing Company, California, p. 381, 1985.

UMA, R. L.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 710-720, 2009.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p.96, 2005.

PARTE II

ARTIGO:

**ACTIVATED CARBON PREPARED FROM YERBA MATE USED AS A NOVEL
ADSORBENT FOR REMOVAL OF TANNERY DYE FROM AQUEOUS SOLUTION**

**Carvão ativado preparado a partir de erva mate utilizado como um novo adsorvente
para remoção de corante de curtume em solução aquosa**

(Environmental Technology)

Publicado

DOI: 10.1080/09593330.2013.770562

ACTIVATED CARBON PREPARED FROM YERBA MATE USED AS A NOVEL ADSORBENT FOR REMOVAL OF TANNERY DYE FROM AQUEOUS SOLUTION

Bruno Linhares, Caroline Trevisan Weber, Edson Luiz Foletto, Diego Silva Paz, Marcio A. Mazutti, Gabriela Carvalho Collazzo

Department of Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, 97105-900, Brazil

Abstract

Activated carbon prepared from yerba mate (*Ilex Paraguariensis*) has been used as adsorbent for the removal of tannery dye from aqueous solution. The activated carbon was characterized, and it showed a mesoporous texture, with surface area of $537.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The initial dye concentration, contact time and pH influenced the adsorption capacity. The equilibrium data were in good agreement with both Langmuir and Freundlich isotherms. The adsorption kinetics of the tannery dye on activated carbon prepared from yerba mate followed pseudo-second-order model. The adsorption process was found to be controlled by both external mass-transfer and intraparticle diffusion, but the external diffusion was the dominating process. This work highlights the potential application of activated carbon produced from yerba mate in the field of adsorption.

Keywords: activated carbon, yerba mate, adsorption, dye, equilibrium, kinetics

1 Introduction

Dyes are used in dyeing and finishing processes in tannery and textile industries and its discharge in nature may cause environmental and aesthetic pollution [1,2]. Several chemical and physical processes are used to remove dyes from wastewater [3-6] but the adsorption onto activated carbon has been found to be one of the most efficient physicochemical treatment techniques [7,8]. Activated carbon is widely used as adsorbent due to its extended surface area, porous structure and degree of surface reactivity [9]. Although commercial activated carbon is commercially available, there is a great interest on the use of low cost non-conventional sources to prepare it for a specific purpose, making it attractive for wastewater treatment [10]. Therefore, in recent years, various kinds of activated carbon have been prepared from low-cost precursor materials, which are predominantly vegetable waste, such as bamboo dust, coconut shell, groundnut shell, rice husk, and straw [11], coir pith [12], corncob [13], sesame [14], coconut coir [15], palm shell [16], orange peel [17] and bottle gourd [18].

Ilex paraguariensis (Family *Aquifoliaceae*) commonly known as yerba mate is a native plant from the subtropical region of South America [19,20]. In some countries of South America such as Brazil, Argentina, Uruguay and Paraguay, the infusion or decoction of the aerial parts (leaves and branches) of this plant is widely used as popular tea, mostly known as “chimarrão” (mate) or “tererê”, as alternative to coffee and tea [21,22]. In southern Brazil, the yerba mate is extensively produced and it is available in large quantities at low-cost.

In order to provide another application with higher added value, the aim of the present study was to convert branches of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) into activated carbon to use it as low cost adsorbent to remove an important tannery water pollutant, Direct Black 38. Kinetics and equilibrium studies were carried out to evaluate the adsorption mechanism of dye onto produced carbon.

2 Materials and methods

2.1 Adsorbate and preparation of adsorbent

The dye used as model compound in the present work was Direct Black 38 (DB38), and its molecular structure as well as its characteristics are showed in a previous work [18].

The branches of yerba mate were obtained from a local farm, dried and grounded to particle size smaller than 200 mesh. This material was used as the precursor for the preparation of activated carbon. For the preparation of activated carbon, 30 g of precursor was mixed with ZnCl_2 in 250 mL of distilled water. The impregnation ratio defined as the mass of ZnCl_2 to dried activated carbon, was of 1 [23,24]. The mixture was stirred for 2 h at 80 °C and then dried in an oven at 110 °C. The mixture was pyrolysed in a vertical reactor made of quartz (200 mm i.d.), which was maintained inside a furnace, under nitrogen flow of 100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ and temperature ranging from 25 to 700 °C heated at a constant rate of 10 °C min^{-1} . The sample was pyrolysed at 700 °C for 2 h. The resulting activated carbon was, firstly, washed with a HCl solution 0.2 mol $\cdot \text{L}^{-1}$, and subsequently, washed with hot deionized water until the pH of washing solution reached about 6.5. Afterwards, the material was dried at 110 °C, cooled at room temperature and stored in a plastic bottle for further use. The sample was characterized by different techniques, as described following.

N_2 adsorption-desorption isotherm measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2020 apparatus, at a relative pressure (P/P_0) from 0 to 0.99. The surface physical morphology of the activated carbon was observed by a scanning electron microscope (SEM, Shimadzu SSX-550).

All adsorption experiments were carried out in duplicate and only the mean values were reported. The maximum deviation observed was about $\pm 6.0 \%$. It was also measured the absorbance of the dye solution ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) in different pHs in order to observe any changes that might occur. The absorbance values found were 0.361, 0.369, 0.368 and 0.364 for the pH values of 2.5, 5.0., 8.0 and 9.5, respectively, indicating that the change of absorbance is negligible as a function of the pH.

2.2 Adsorption studies

For the adsorption experiments, 50 mg of activated carbon was added to 100 mL of aqueous solution of azo dye at different initial concentrations (70 to 300 mg L^{-1}). The adsorption tests were carried out in different pH (pH = 2.5 to 9.0) in order to optimize it. The pH was adjusted by using dilute H_2SO_4 or NaOH. The resulting solution was continuously stirred using magnetic stirrer (100 rpm) at constant temperature (25 °C) to achieve the adsorption equilibrium. An aliquot of the aqueous solution was taken at various time intervals and filtered through a PVDF membrane (0.22 μm) before the analysis. The concentration of

the dye in aqueous solution was determined by spectrometry (Spectro vision model T6-UV) at $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 590$ nm.

2.3 Equilibrium and kinetic models

In this study, two equilibrium isotherm models were investigated: Langmuir and Freundlich [25]. The respective equations are given in Table 1, where q_e , C_e and q_{max} are the equilibrium adsorption capacity (mg g^{-1}), equilibrium concentration (mg L^{-1}) and the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}), respectively; k_F , k_L and n_F are the Freundlich adsorption constant (mg g^{-1}), Langmuir equilibrium constant (L mg^{-1}) and Freundlich constant related to adsorption intensity, respectively.

Table 1. Linearized isotherm models.

Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{\text{max}} C_e} + \frac{1}{q_{\text{max}}}$
Freundlich	$\log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n_F} \log(C_e)$

Also, three kinetic models were tested: pseudo-second-order [26], intraparticle diffusion [27] and Boyd [25] models. The respective kinetic equations are given in Table 2, where q_e and q_t are the adsorption capacity at equilibrium and at time t, respectively (mg g^{-1}); k_2 , k_{id} are the rate constant of second-order adsorption ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) and intraparticle diffusion rate constant ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$), respectively.

Table 2. Kinetic adsorption models.

Pseudo-second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$
Intraparticle diffusion	$q_t = k_{id} \sqrt{t}$
Boyd	$Bt = -0.4977 - \ln(1 - q_t/q_e)$

3 Results and discussion

3.1 Characterization of the adsorbent

The N₂ adsorption-desorption curves for the activated carbon are shown in Fig. 1a. The isotherms presented a hysteresis loop, suggesting that the sample is basically mesoporous. It was confirmed by analysis of pore size distribution (see insert in Fig. 1a), which was monomodal, and showed spectrum of pore diameter in the mesoporous region ($20 \text{ \AA} < \text{pore diameter} < 500 \text{ \AA}$) according to the IUPAC classification [28]. The results of surface area, total pore volume and average pore size were $537.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.212 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, and 39.64 \AA , respectively. The surface structure of the activated carbon particle was analyzed by scanning electronic microscopy (SEM) (Fig. 1b). Carbon has heterogeneous, uneven and rough surface, with many heterogeneous cavities, which may favor the diffusion and adsorption of dye molecules into the internal space of the particles.

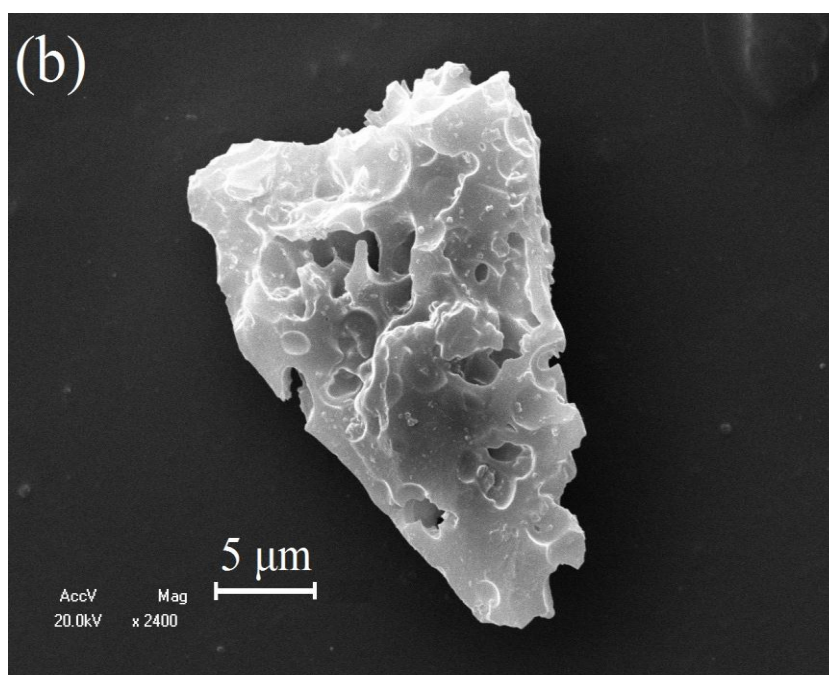
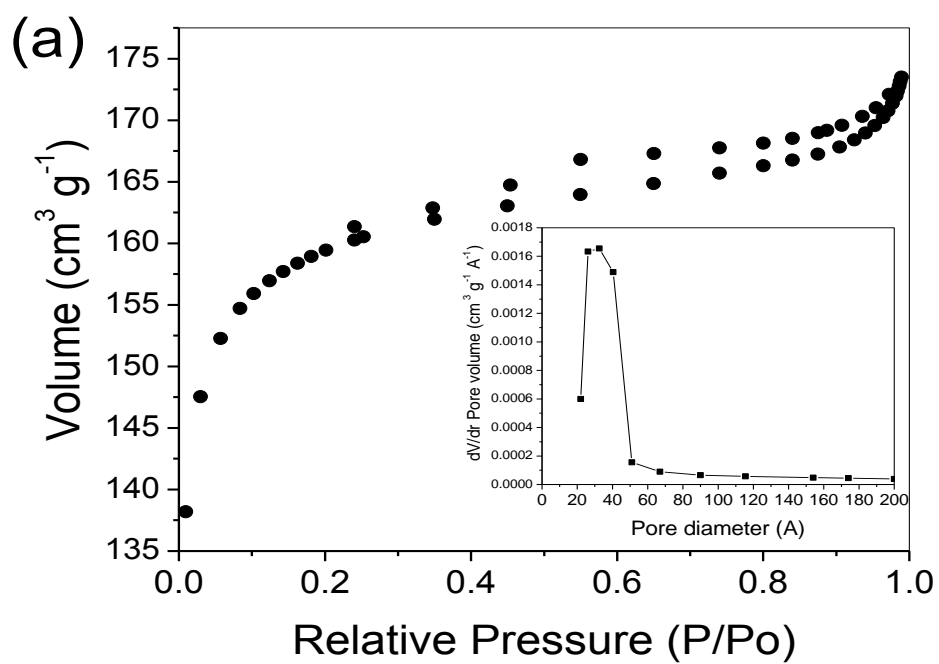


Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (insert) pore size distribution for the activated carbon (a), and SEM micrograph of the activated carbon particle (b).

3.2 Effect of pH, initial dye concentration and contact time on adsorption

The adsorption behavior of Direct Black 38 using activated carbon prepared from yerba mate in both acidic and alkaline medium was investigated. From Fig. 2a, it is observed that the maximum adsorption capacity was decreased from 50 mg g^{-1} at pH 2.5 to 18 mg g^{-1} at pH 9.5. The highest adsorption of dye at acidic pH can be attributed to the electrostatic attraction between the negatively charged Direct Black 38 dye and the positively charged activated carbon surface. In acidic medium, there is an increase of the number of H^+ groups, leading to the increase of number of positively charged sites onto the carbon surface, improving the interaction between adsorbent and dye. Therefore, the adsorption of anionic dye by activated carbon was high at low pH. Similar result was obtained by Ahmad and Rahman [29] where the maximum adsorption capacity of Remazol Brilliant Orange 3R dye onto coffee husk-based activated carbon was obtained at pH 2-4.

The effect of initial dye concentration and contact time on adsorption kinetics using activated carbon obtained from yerba mate at pH 2.5 and $25 \text{ }^\circ\text{C}$ is presented in Fig. 2b. From Fig. 2b, it can be observed that the amount of dye adsorbed per mass unit of carbon increased by increasing the initial dye concentration. In addition, it was verified a fast adsorption of dye into the carbon specially in the first 50 min, possibly due to the availability of the positively charged surface of adsorbent, which led to a fast electrostatic adsorption of the anionic dye from the solution at pH 2.5. After this period, a slow adsorption rate of dye was observed, which can be related to the electrostatic repulsion among the negatively charged sorbate species adsorbed onto the surface of adsorbent and the available anionic sorbate species in solution as well as the slow pore diffusion of the solute ion into the bulk of the adsorbent [17]. From Fig. 2b, it was also observed that the contact time required to reach the equilibrium was of about 50 min for all the initial concentrations of dye.

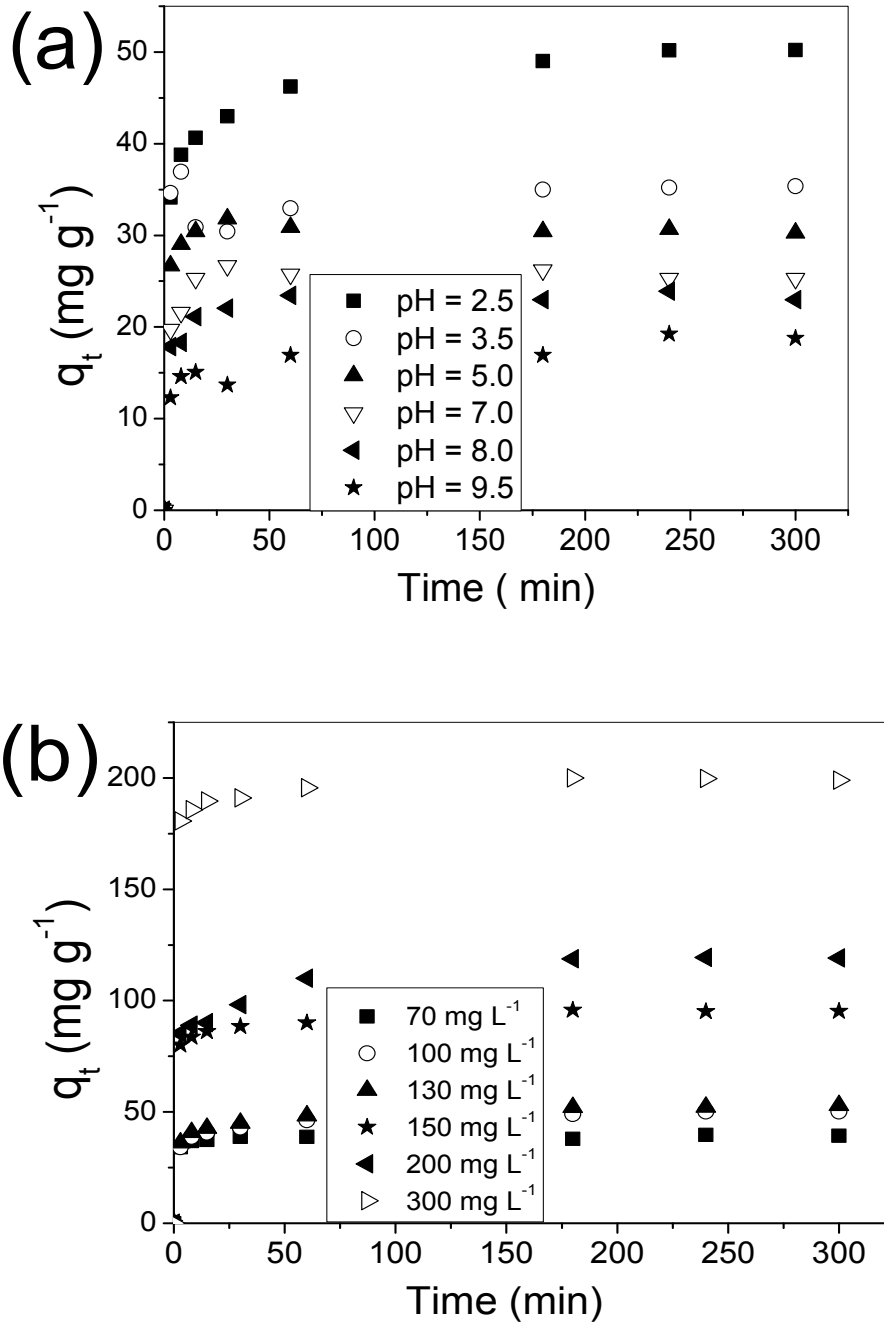


Fig. 2. Effect of pH ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ and $25 \text{ }^\circ\text{C}$) (a), time and dye initial concentration on the adsorption of dye onto activated carbon (pH 2.5 and $25 \text{ }^\circ\text{C}$) (b).

3.3 Considerations about the adsorption isotherm

There are several isotherm models available for analyzing experimental adsorption equilibrium data, but the most used adsorption equations for single-solute systems are the Freundlich and Langmuir models. The Langmuir model is applicable to homogeneous adsorption systems when there is no interaction among the sorbate molecules, whereas the Freundlich model is an empirical equation used to describe heterogeneous systems and it is not restricted to the formation of the monolayer [26]. The experimental data obtained in Fig. 2b were used to estimate the parameters of the Langmuir and Freundlich isotherms, where the fitting results are showed in Fig. 3 and the parameters obtained from the plots are listed in Table 3. Both Freundlich and Langmuir isotherms presented good fitting of experimental data with correlation coefficient higher than 0.96. Therefore, both Freundlich and Langmuir models are suitable to fit the adsorption isotherm data. Similar results were reported for the adsorption of reactive dye onto sugarcane bagasse pith [30], adsorption of basic and acid dyes onto activated carbon produced from coffee grounds [31] and adsorption of textile dye on zinc stannate oxide [26]. The value of K_F was higher than unity, indicating that the adsorption of dye onto activated carbon is a favorable physical process [17]. In addition, the maximum capacity (q_{max}) obtained from Langmuir isotherm for the adsorption of Direct Black 28 dye on activated carbon from yerba mate was 244.5 mg g^{-1} . Direct Black 38 dye has been adsorbed on different materials such as zinc stannate (Zn_2SnO_4) [32], TiO_2 [25], $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ [33] and activated carbon prepared from bottle gourd [18], and its maximum adsorption capacities found were 102, 122, 154 and 94.9 mg g^{-1} , respectively. It is observed that the activated carbon prepared from yerba mate has a good ability to remove dye from aqueous solution when compared to the other adsorbents, which may be attributed to its high surface area and its mesoporous structure. These results indicated that the yerba mate-based activated carbon could be employed as an alternative low cost activated carbon for the removal of dyes from wastewater.

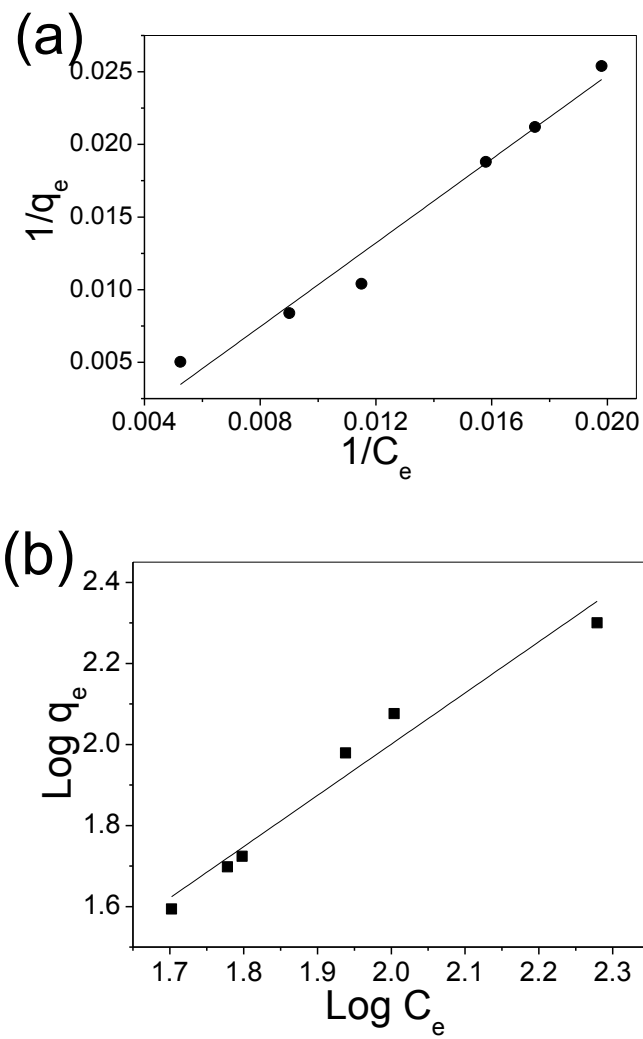


Fig. 3. Langmuir (a) and Freundlich (b) adsorption isotherms of dye onto activated carbon.

Table 3. Isotherm parameters for dye removal by activated carbon.

Langmuir		
q_{\max} (mg g^{-1})	k_L (L mg^{-1})	R^2
244.5	2.83×10^{-3}	0.969
Freundlich		
K_F (mg g^{-1})	n_F	R^2
3.37	0.79	0.961

3.4 Adsorption kinetics and mechanism

Adsorption kinetic studies are important in the treatment of aqueous effluents because they provide valuable information on the mechanism of the adsorption process [34]. The plot of the pseudo-second-order kinetic model is illustrated in Fig. 4, and the rate constants and the correlation coefficients (R^2) are presented in Table 4. From results, it is possible to observe that the pseudo-second-order kinetic model presented satisfactory fitting of the experimental data, presenting the highest correlation coefficient ($R^2 > 0.99$) for all dye concentrations tested. It indicates that the adsorption of tannery dye on activated carbon prepared from yerba mate follows a pseudo-second-order kinetic model.

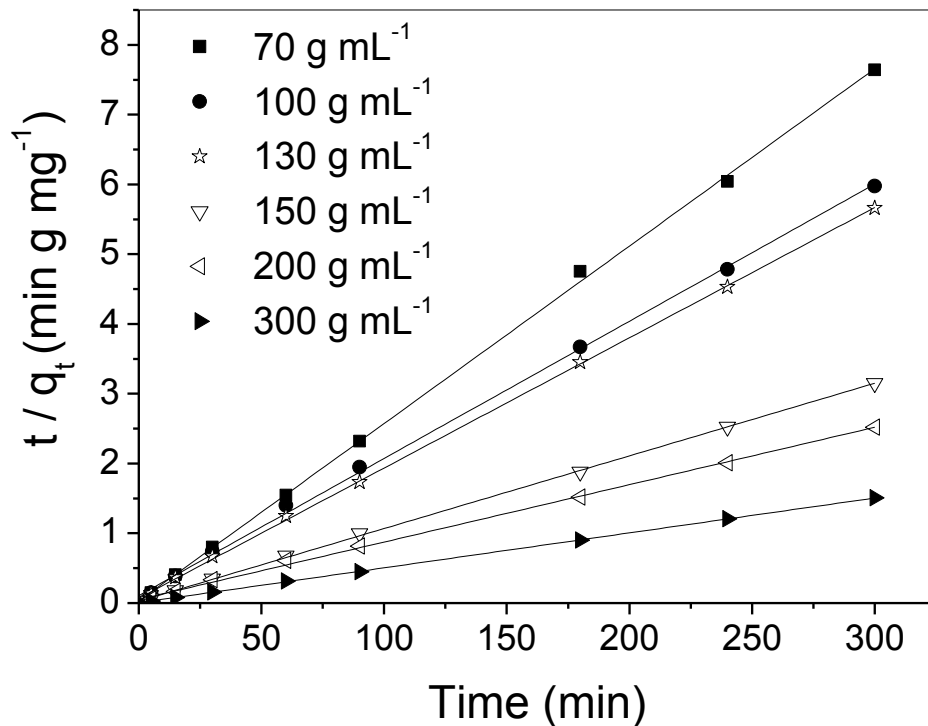


Fig. 4. Pseudo-second-order kinetic plots for the adsorption of dye onto activated carbon.

Table 4. Second-order-order kinetic model parameters for the adsorption of dye on activated carbon.

C _o (mg L ⁻¹)	Pseudo-second-order kinetic model parameters	
	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
70	0.0218	0.999
100	0.0036	0.999
130	0.0051	0.999
150	0.0041	0.998
200	0.0013	0.998

From Fig. 5a, which shows the plot of intraparticle diffusion model, it was noted that two linear portions occur. The sharp first-stage portion is the external surface adsorption stage, whereas the second one is the gradual adsorption stage, where the intraparticle diffusion is rate-limited. The slope of the second linear portion of the plot has been defined as the intraparticle diffusion parameter k_p . The calculated intraparticle diffusion coefficient k_p value for each initial dye concentration was of 0.348, 0.296, 0.244, 0.112, 0.106, 0.243 mg g⁻¹ min^{-0.5} for an initial dye concentration of 70, 100, 130, 150, 200, and 300 mg L⁻¹, respectively. These results are demonstrating that the adsorption process of tannery dye on the activated carbon tends to be controlled by the two mechanisms, with surface diffusion at the earlier stage followed by intraparticle diffusion at the later one. This is consistent with mesoporous structure of material, since the adsorption capacity depends greatly of the porosity of the adsorbent material in relation to the size/volume of the adsorbate molecule. In this work, the ratio between the average pore diameter of adsorbent (39.64 Å) and the maximum length of DB38 dye molecule (25.5 Å) [18] is 1.55. In general, each pore of activated carbon particle could accommodate one dye molecule, making the diffusion of dye into the particle significant in the process.

In order to predict the current slow step involved in the adsorption process, the adsorption data were further analyzed using the Boyd model, which was used to distinguish between film diffusion and pore diffusion. If the plot is a straight line passing through the origin, the adsorption rate is governed by the pore diffusion, otherwise it is governed by film diffusion. Fig. 5b shows the Boyd plots for adsorption of DB38 dye on activated carbon. The

plots for all the concentration of dye were not linear, indicating that external mass transport mainly governs the rate-limiting process. Similar results have also been reported for the adsorption of Malachite Green dye onto treated ginger waste [35], and for the adsorption of Remazol Brilliant Orange 3R dye onto coffee husk-based activated carbon [29].

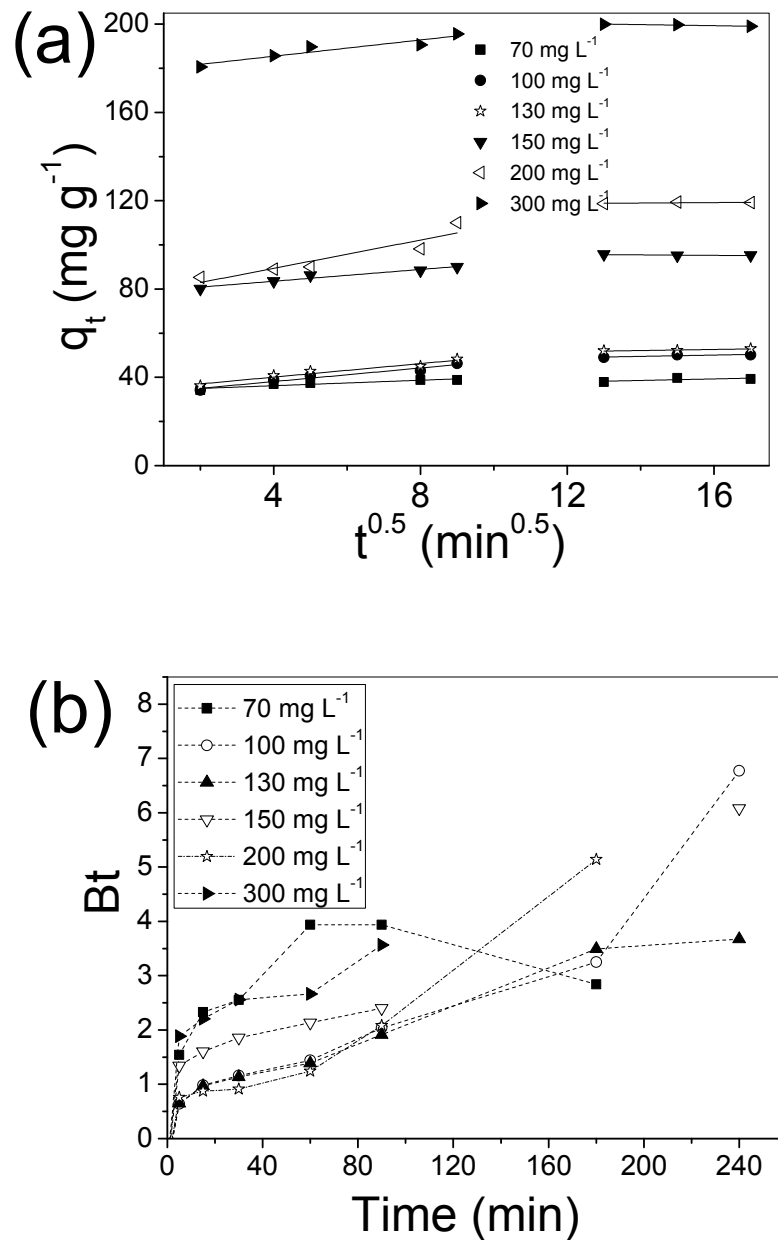


Fig. 5. Intraparticle diffusion (a) and Boyd (b) plots for the adsorption of DB38 dye onto activated carbon.

4 Conclusions

The activated carbon prepared from yerba mate presented a mesoporous structure and high surface area. Both Freundlich and Langmuir models satisfactorily fitted the adsorption isotherm data. The maximum adsorption capacity verified was 244.5 mg g^{-1} . The adsorption kinetics of the dye followed pseudo-second-order model. It was found that the adsorption process was controlled by both external surface and intraparticle diffusion, but the external diffusion was the predominating process. The adsorption performance of the yerba mate-based activated carbon was superior to others activated carbons reported in previous studies. These results indicated that the yerba mate-based activated carbon could be employed as an alternative low cost activated carbon for the removal of dyes from wastewater.

References

- [1] Y. Bulut and H. Aydın, *A kinetic and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells*, Desalination 194 (2006), pp. 259-267.
- [2] V.K. Gupta, *Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review*, J. Environm. Manage. 90 (2009), pp. 2313-2342.
- [3] T.S. Anirudhan, S.S. Sreekumari and C.D. Bringle, *Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith*, Adsorption 15 (2009), pp. 439-451.
- [4] M. Visa, L. Andronic, D. Lucaci and A. Duta, *Concurrent dyes adsorption and photo-degradation on fly ash based substrates*, Adsorption 17 (2011), pp. 101-108.
- [5] G.C. Collazzo, D.S. Paz, S.L. Jahn, N.L.V. Carreño and E.L. Foletto, *Evaluation of niobium oxide doped with metals in photocatalytic degradation of leather dye*, Latin Am. Appl. Res. 42 (2012), pp. 51-54.
- [6] E.L. Foletto, S. Battiston, J.M. Simões, M.M. Bassaco, L.S.F. Pereira, É.M.M. Flores and E.I. Muller, *Synthesis of ZnAl_2O_4 nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process*, Micropor. Mesopor. Mater. 163 (2012), pp. 29-33.
- [7] S.V. Mohan and J. Karthikeyan, *Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal*, Environm. Pollut. 97 (1997), pp. 183-187.
- [8] A. Pala and E. Tokat, *Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives*, Water Res. 36 (2002), pp. 2920-2925.

- [9] P.K. Malik, *Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36*. *Dyes Pigments* 56 (2003), pp. 239-249.
- [10] Malik, P.K. *Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics*, *J. Hazard. Mater.* 113 (2004), pp. 81-88.
- [11] N. Kannan and M. Meenakshisundaram, *Adsorption of Congo red on various activated carbons. A comparative study*, *Water Air Soil Poll.* 138 (2002), pp. 289-305.
- [12] C. Namasivayam and D. Kavitha, *Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste*, *Dyes Pigments* 54 (2002), pp. 47-58.
- [13] S. Preethi, A. Sivasamy, S. Sivanesan, V. Ramamurthi and G. Swaminathan, *Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorption onto corncob activated carbon*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006), pp. 7627-7632.
- [14] G. Thinakaran, P. Panneerselvam, P. Baskaralingam, D. Elango and S. Sivanesan, *Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells*, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008), pp. 142-150.
- [15] Y.C. Sharma and S.N. Upadhyay, *Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir*, *Energy Fuels* 23 (2009), pp. 2983-2988.
- [16] M. Mohammadi, A.J.Hassani, A.R. Mohamed and G.D. Najafpour, *Removal of rhodamine B from aqueous solution using palm shell-based activated carbon: adsorption and kinetic studies*, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010), pp. 5777-5785.
- [17] A. Khaled, A.E. Nemr, A. El-Sikaily and O. Abdelwahab, *Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies*, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009), pp. 100-110.
- [18] E.L. Foletto, C.T. Weber, D.S. Paz, M.A. Mazutti, M.M. Bassaco and G.C. Collazzo, *Adsorption of leather dye onto activated carbon prepared from bottle gourd: equilibrium, kinetic and mechanism studies*, *Water Sci. Technol.* 67 (2013), pp. 201-209.
- [19] C.I. Heck and E.G.D. Mejia, *Yerba Mate tea (Ilex paraguariensis): a comprehensive review on chemistry, health implications, and technological considerations.*, *J. Food Sci.* 72 (2007), pp. R138-R151.
- [20] S. Surkan, O. Albani and L. Ramallo, *Influence of storage conditions on sensory shelf life of yerba mate*, *J. Food Qual.* 32 (2009), pp. 58-72.

- [21] D. Cozzolino, E. Restaino and A. Fassio, *Discrimination of yerba mate (Ilex paraguayensis St. Hil.) samples according to their geographical origin by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis*, Sens. & Instrumen. Food Qual. 4 (2010), pp. 67-72.
- [22] R.D. Silva, A.L.S. Bueno, C.W. Gallon, L.F. Gomes, S. Kaiser and C. Pavei, *The effect of aqueous extract of gross and commercial yerba mate (Ilex paraguariensis) on intra-abdominal and epididymal fat and glucose levels in male Wistar rats*, Fitoterapia 82 (2011), pp. 818-826.
- [23] T.H. Liou, *Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation*, Chem. Eng. J. 158 (2010), pp. 129-142.
- [24] J.N. Sahu, J. Acharya, B.C. Meikap, *Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology*, Biores. Technol. 101 (2010), pp. 1974-1982.
- [25] G.C. Collazzo, S.L. Jahn and E.L. Foletto, *Removal of Direct Black 38 dye by adsorption and photocatalytic degradation on TiO₂ prepared at low temperature*, Latin Am. Appl. Res. 42 (2012), pp. 55-60.
- [26] E.L. Foletto, G.C. Collazzo, M.A. Mazutti and S.L. Jahn, *Adsorption of textile dye on zinc stannate oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamics studies*, Sep. Sci. Techn. 46 (2011), pp. 2510-2516.
- [27] M.A. Ahmad and R. Alrozi, *Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, Chem. Eng. J. 171 (2011), pp. 510-516.
- [28] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* 31 (1972), 578.
- [29] M.A. Ahmad and N.K. Rahman, *Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon*, Chem. Eng. J. 170 (2011), pp. 154-161.
- [30] N.K. Amin, *Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith*, Desalination 223 (2008), pp. 152-161.
- [31] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. B.-Bensemra and A. Hellal, *Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₂PO₄*, J. Hazard. Mater. 119 (2005), pp. 189-194.

- [32] E.L. Foletto, S.L. Jahn, R.F.P.M. Moreira, *Hydrothermal preparation of Zn₂SnO₄ nanocrystals and photocatalytic degradation of a leather dye*, J. Appl. Electrochem. 40 (2010), pp. 59-63.
- [33] T.P. Sauer, L. Casaril, E. Humeres, R.F.P.M. Moreira, *Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO₂/UV*, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 821-829.
- [34] E.C. Lima, B. Royer, J.C.P. Vaghetti, N.M. Simon, B.M. Cunha, F.A. Pavan, E.V. Benvenuti, R.C. Veses and C. Airoidi, *Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium study*, J. Hazard. Mater. 155 (2008), pp. 536-550.
- [35] R. Ahmad and R. Kumar, *Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste*, J. Environm. Manage. 91 (2010), pp.1032-1038.

PARTE III

3.1 Conclusão

Carvão ativado preparado a partir de erva-mate (*Ilex Paraguariensis*) foi obtido com sucesso através do processo de pirólise.

O produto foi caracterizado por isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura, e apresentou uma estrutura porosa e com grande área superficial, propriedades estas fundamentais para propostas adsorptivas.

Parâmetros tais como a concentração do corante inicial, tempo de contato e pH influenciaram no processo de adsorção. Foi verificada uma rápida adsorção do corante sobre o carvão, especialmente, nos primeiros 50 min. O pH ácido favoreceu a adsorção do corante orgânico sobre o carvão ativado. Além disso, observou-se que a quantidade de corante por grama de adsorvente aumentou com o aumento da concentração inicial do corante.

As isotermas de adsorção Freundlich e Langmuir descreveram satisfatoriamente os dados de adsorção. A capacidade de adsorção máxima verificada foi de 244,5 mg g⁻¹, sendo superior a outros adsorventes usados para a adsorção deste mesmo corante.

A cinética de adsorção do corante de curtume em carvão ativado preparado a partir de erva-mate seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. O processo de adsorção foi controlado tanto pela transferência de massa externa quanto pela difusão intrapartícula, sendo que a difusão externa foi predominante.

O carvão ativado produzido a partir de erva-mate demonstrou ser um adsorvente promissor para a remoção de moléculas de corante de curtume em solução aquosa.

3.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Preparar carvão ativado a partir de outros resíduos abundantes na região como cascas de arroz, casca da vagem de soja, palha e sabugo de milho e resíduos de frutas.
- Preparar carvão ativado com temperaturas maiores de tratamento térmico (pirólise).
- Estudar o processo de adsorção com sistema contínuo.